

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-171858

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.Cl.

B29C 45/16

B32B 1/02

B32B 27/32

C08F210/02

(21)Application number : 05-321627

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1993

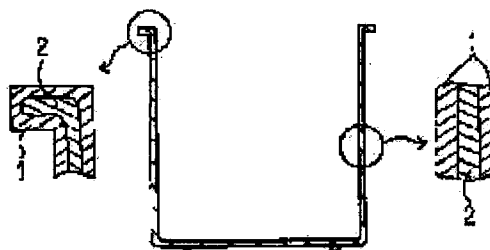
(72)Inventor : KATO SHUNICHI  
TERAUCHI YUSUKE  
SEKI TAKEKUNI  
NAITO TAKAHIRO

## (54) MOISTUREPROOF MULTILAYERED INJECTION MOLDED ARTICLE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a moistureproof container excellent in impact resistance and heat resistance by using a multilayered injection molded product provided with at least one cyclic polyolefin layer containing a specific amt. (mol%) of cyclic olefin as a container.

CONSTITUTION: A multilayer injection molding machine having two injection units is used. In one injection unit, linear polyethylene is plasticized and melted at barrel temp. of about 25° C and, in the other injection unit, a cyclic polyolefin copolymer (cyclic olefin component : about 60mol%, ethylene component : about 40mol%) is plasticized and melted at barrel temp. of about 270° C and both resins are successively injected into the same mold to be subjected to injection molding. The obtained molded product is an injection molded cup with volume of about 380ml and an average wall thickness of about 1.4mm. The average wall thickness is PE resin layer/cyclic polyolefin resin layer/PE resin layer= about 0.3mm/0.8mm/0.3mm from the outer surface layer of the cup. This cup is excellent in transparency, impact strength and moistureproofness.



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1]A dampproof multilayer injection-molding thing which consists of at least two sorts of resin, polyolefin resin and cyclic polyolefin resin.

[Claim 2]A dampproof multilayer injection-molding thing having a polyolefin resin layer as a surface layer, and having a cyclic polyolefin resin layer as an interlayer in the multilayer-structure thing according to claim 1.

[Claim 3]A dampproof multilayer injection-molding thing which consists of at least three sorts of resin, polyolefin resin, adhesive resin, and cyclic polyolefin resin.

[Claim 4]A dampproof multilayer injection-molding thing having three-sort 5 lamination of polyolefin resin, adhesive resin, cyclic polyolefin resin, adhesive resin, and polyolefin resin one by one from a surface layer in the multilayer injection-molding thing according to claim 3.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the plastic-molding thing excellent in steam barrier property and shock resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, as a resin composition for moisture-proof containers, polypropylene is good in points, such as a price, physical properties, and a moldability, and is used mostly. However, the steam barrier property of polypropylene is moisture permeation coefficient  $0.3 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2$  and 24hr (ASTMF1249), and when it is contents in which the steam barrier property of said more than is called for, it is using together the PE liner other than the container fabricated with polypropylene, etc. in this gestalt, it was packaged excessively and there were problems, like waste comes out mostly with scarce simple nature at the time of use. There is polyolefine which made 5-60 mol of cyclic olefin ingredient % contain as resin which excelled polypropylene in steam barrier property so that a degree of crystallinity may be 20% or less. However, said cyclic polyolefin was deficient in shock resistance, and when it was considered as a container, it became only what does not bear use.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is made in view of the aforementioned situation, and is a thing.

The purpose is to provide the container which set, was good in points, such as physical properties and a moldability, was excellent in shock resistance and heat resistance, and excelled the container which comprises further conventional polypropylene in dampproofing.

[0004]

[Means for Solving the Problem]A cyclic polyolefin resin layer which made 5-60 mol of cyclic olefin ingredient % contain on the basis of multilayer injection molding technique which artificers developed so that a degree of crystallinity may be 20% or less is used for this invention as at least one layer of multilayered constitution. It completes, as a result of being attached to various composition and studying the processability and physical properties wholeheartedly.

[0005]One of the multilayer injection-molding things which can be provided by this invention. It is by a multilayer injection-molding thing which consists of at least two sorts of resin, polyolefin resin and cyclic polyolefin resin. An injection-molding thing which has two-sort 3 lamination of a polyolefin layer, a cyclic polyolefin layer, and a polyolefin layer one by one from an outside surface layer, An injection-molding thing which has two-sort 3 lamination of a cyclic polyolefin layer, a polyolefin layer, and a cyclic polyolefin layer one by one from an outside surface layer, And it is a multilayer injection-molding thing which has the two-sort two-layer composition of a polyolefin resin layer and a cyclic polyolefin resin layer, etc. from two-sort two-layer composition of cyclic polyolefin and polyolefine, or an outside surface layer from an outside surface layer.

[0006]As other composition, it is a multilayer injection-molding thing which consists of at least three sorts of resin, polyolefin resin, adhesive resin, and cyclic polyolefin resin, From a surface layer, one by one Polyolefin resin, adhesive resin, cyclic polyolefin resin. From an outside surface

layer to what has three-sort 5 lamination of adhesive resin and polyolefin resin, and a polyolefin resin layer. From an outside surface layer to what has an adhesive resin layer and a cyclic polyolefin resin layer, and a cyclic polyolefin resin layer. Being able to mention a multilayer injection-molding thing having an adhesive resin layer and a polyolefin resin layer, these multilayer injection-molding things are the dampproof containers excellent in shock resistance and heat resistance.

[0007]It explains still in detail below. There is one of the important features in a dampproof container excellent in shock resistance by this invention and heat resistance in using polyolefine which has 5-60 mol of cyclic olefin ingredient %. In steam barrier property and heat resistance becoming scarce when a cyclic olefin ingredient is lower than 5-mol %, and exceeding 60-mol %, shock-resistant intensity falls remarkably.

[0008]As cyclic polyolefin which has the aforementioned cyclic olefin, from hydrogen and carbon — from — moreover by resin of a becoming polyolefin system, cyclic structure which checks a crystal structure to a principal chain skeleton or a side chain, and an umbrella — although factors, such as a high structure, should just exist, resin "cyclic polyolefin copolymer" of a polyolefin system which has a cyclic polyolefin ingredient is preferably used for a principal chain skeleton.

[0009]As a cyclic olefin ingredient, For example, bicyclo (2.2.1) hept 2-ene. Or the derivative, tetracyclo (4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>)-3-dodecen or its derivative, hexacyclo (6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>)-4-heptadecene. Or the derivative, octacyclo. (8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,10</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>)-5-docosene or its derivative, pentacyclo (6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>)-4 hexa decene. Or the derivative, pentacyclo. (6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>)-4-pentadecene or its derivative, heptacyclo (8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>)-5-eicosen. Or the derivative, heptacyclo (8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>)-5-strange eicosen or its derivative, tricyclo (4.4.0.1<sup>2,5</sup>)-3-undecene, or its derivative, Tricyclo (4.3.0.1<sup>2,5</sup>)-3-decene. Or the derivative, pentacyclo (6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>)-4,10-pentadecadiene or its derivative, pentacyclo (4.7.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>8,13</sup>.1<sup>9,12</sup>)-3-pentadecene. Or the derivative heptacyclo. (7.8.0.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.1<sup>10,17</sup>.0<sup>11,16</sup>.1<sup>12,15</sup>)-4-eicosen or its derivative, and nonacyclo (9.10.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.1<sup>13,20</sup>.0<sup>14,19</sup>.1<sup>15,19</sup>)-5-penta SEKON, or its derivative can be raised.

[0010]As an ingredient of polyolefine which makes a cyclic olefin ingredient contain, For example, ethylene and propylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-pentene, 3-methyl-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, etc. can be raised, Copolymerization polymer which consists of two or more ingredients may be sufficient also as a homopolymer which consists of these one ingredients.

[0011]In a cyclic polyolefin copolymer which made a cyclic olefin ingredient contain, a structural unit originating in olefin components, such as an ethylene ingredient, -- 40-95-mol % -- desirable -- 50-80-mol% of the range. Although a structural unit originating in a cyclic polyolefin ingredient is effective from 1 mol % addition, from a heat-resistant point. Usually, 5-60-mol%, 20-50-mol% of the range is preferably suitable, and a structural unit originating in a structural unit and a cyclic olefin ingredient originating in olefin components, such as an ethylene ingredient, is arranged at random, and forms a cyclic polyolefin copolymer.

[0012]The second of the important features in a dampproof container excellent in shock resistance by this invention and heat resistance is a polyolefin resin layer used as one ingredient of multilayered constitution used in order to compensate shock-proof weakness of cyclic polyolefin. With a polyolefin resin layer said by this invention, high density polyethylene, low density polyethylene, Polyethylene resin, such as linear polyethylene, isotactic one, syndiotactic polypropylene, Polyolefin resin, such as ethylene propylene rubber, super olefin polymer, copolymerization polypropylene with ethylene or alpha olefin, polybutylene, a polymethylpentene, and an olefin system elastomer, can be used.

[0013]The third of the important features in a dampproof container excellent in shock resistance by this invention and heat resistance is in making adhesive resin intervene among both, when adhesive strength of cyclic polyolefin resin and polyolefin resin is not enough. As this adhesive

resin, acid modified resin of polyolefines can be used, for example, adhesive resin, such as acid modified resin of polyethylene, acid modified resin of polypropylene, and acid modified resin of an ethylene- $\alpha$  olefin copolymer, can be used. As acid denaturation, graft denaturation can be carried out with ethylene system unsaturated carboxylic acid, such as a maleic anhydride, acrylic acid, methacrylic acid, and itaconic acid anhydride, or an anhydride of those.

[0014] A rear surface of a molded product as a forming process of this invention article Lamination of outline symmetry, For example, 3 lamination of a polyolefin resin layer / cyclic-olefin-resin layer / polyolefin resin layer, And a cyclic-olefin-resin layer / polyolefin resin layer / cyclic-olefin-resin layer. or, When it is a multilayer injection-molding thing of three-sort 5 lamination like a polyolefin resin layer / adhesive resin layer / cyclic-olefin-resin layer / adhesive resin layer / polyolefin resin layer, and a cyclic-olefin-resin layer / adhesive resin layer / polyolefin resin layer / adhesive resin layer / cyclic-olefin-resin layer, For example, it can fabricate with a forming process of a multilayer injection-molded product indicated by JP,03-239518,A, JP,03-133612,A, etc.

[0015] lamination — the cyclic olefin layer / polyolefin resin layer from an outside surface layer or the polyolefin resin layer / cyclic-olefin-resin layer from an outside surface layer, and \*\* — it needs — it and, [ two sort-two-layer-] Or in the case of three-sort 3 lamination like an outside surface layer to a polyolefin resin layer / adhesive resin layer / cyclic-olefin-resin layer, or a cyclic-olefin-resin layer / adhesive resin layer / polyolefin resin layer, it can fabricate by a multi-color molding method of a lamination type one by one from an outside surface layer.

[0016]

[Function] According to this invention, the dampproof container excellent in shock resistance and heat resistance can be obtained by using as a container the multilayer injection-molded product which provided at least one layer of cyclic polyolefin layers which have 5-60 mol of cyclic olefin ingredient %.

[0017]

[Example]

In the injection unit of one side, plasticization fusion of the linear polyethylene (PE) is carried out at the barrel temperature of 250 \*\* using the multilayer injection molding machine which has two <Example 1> injection units, Plasticization fusion of the cyclic polyolefin copolymer (cyclic olefin ingredient; 60-mol % and ethylene ingredient; 40-mol %) was carried out at the barrel temperature of 270 \*\* with another injection unit, and resin was ejected one by one in the same metallic mold by injection molding. There were the capacity of 380 ml and average wall thickness which show drawing 1 the obtained mold goods from a 1.4-mm injection-molding cup, and average wall thickness was PE resin layer / cyclic polyolefin resin layer / PE resin layer = 0.3mm/0.8 mm/0.3 mm from the outside surface layer. The obtained mold goods were transparency (haze value 28), impact strength, and the container excellent in dampproofing.

[0018] In the injection unit of No.1, plasticization fusion of the random polypropylene resin (PP) is carried out at the barrel temperature of 250 \*\* using the multilayer injection molding machine which has three <Example 2> injection units, Plasticization fusion of the maleic anhydride modified resin of ethylene propylene rubber is carried out at 240 \*\* with the injection unit of No.2, Plasticization fusion of the cyclic polyolefin copolymer (cyclic olefin ingredient; 45-mol % and ethylene ingredient; 55-mol %) is carried out at the barrel temperature of 250 \*\* with the injection unit of No.3, Some time lag was given from the injection unit of No.1, No.2, and No.3 in the same metallic mold, it ejected one by one, and the injection-molded product shown in drawing 2 was obtained by suspending ejection in order of the injection unit of No.3, No.2, and No.1. The obtained mold goods are 380 ml in capacity, and average wall thickness is a 1.4-mm injection-molding cup.

Average wall thickness was PP resin layer / adhesive resin layer / cyclic polyolefin resin layer / adhesive resin layer / PP resin layer = 0.3mm/0.1 mm/0.6 mm/0.1 mm/0.3 mm from the outside surface layer.

The obtained mold goods were the containers excellent in transparency (haze value 16), impact strength, dampproofing, and heat resistance.

[0019] Plasticization fusion of the cyclic polyolefin copolymer (cyclic olefin ingredient; 45-mol %

and ethylene ingredient; 55-mol %) is carried out at the barrel temperature of 250 \*\* with the injection unit of No.1 using the multilayer injection molding machine which has three <Example 3> injection units, Plasticization fusion of the maleic anhydride conversion resin of ethylene propylene rubber is carried out at 240 \*\* with the injection unit of No.2, In the injection unit of No.3, plasticization fusion of the random polypropylene resin is carried out at the barrel temperature of 250 \*\*, Some time lag was given from the injection unit of No.1, No.2, and No.3 in the same metallic mold, it ejected one by one, and the injection-molded product shown in drawing 3 was obtained by suspending ejection in order of the injection unit of No.3, No.2, and No.1. The obtained mold goods are 380 ml in capacity, and average wall thickness is a 1.4-mm injection-molding cup.

Average wall thickness was cyclic polyolefin resin layer / adhesive resin layer / PP resin layer / adhesive resin layer / cyclic polyolefin resin layer = 0.4mm/0.1 mm/0.4 mm/0.1 mm/0.4 mm from the outside surface layer.

The obtained containers were transparency (haze value 13), impact strength, and a container excellent in dampproofing.

[0020]In the injection unit of No.1, plasticization fusion of the ethylene propylene rubber is carried out at the barrel temperature of 240 \*\* using the multilayer injection molding machine described in the <Example 4> example 2, Plasticization fusion of the maleic anhydride modified resin of ethylene propylene rubber is carried out at 240 \*\* with the injection unit of No.2, Plasticization fusion of the cyclic polyolefin copolymer (cyclic olefin ingredient; 45-mol % and ethylene ingredient; 55-mol %) is carried out at the barrel temperature of 250 \*\* with the injection unit of No.3, Some time lag was given from the injection unit of No.1, No.2, and No.3 in the same metallic mold, it ejected one by one, and the injection-molded product was obtained by suspending ejection in order of the injection unit of No.3, No.2, and No.1. The obtained mold goods are 380 ml in capacity, and average wall thickness is a 1.4-mm injection-molding cup. Average wall thickness was ethylene propylene rubber layer / adhesive resin layer / cyclic polyolefin resin layer / adhesive resin layer / ethylene propylene rubber layer = 0.3mm/0.1 mm/0.6 mm/0.1 mm/0.3 mm from the outside surface layer.

The obtained containers were impact strength and a container excellent in dampproofing.

[0021]In the injection unit of one side with an injection molding machine with two <Example 5> injection units, Plasticization fusion of the cyclic polyolefin copolymer (cyclic olefin ingredient; 20-mol % and ethylene ingredient; 80-mol %) is carried out at the barrel temperature of 250 \*\*, In the 2nd injection unit, plasticization fusion of the low density polyethylene was carried out at 220 \*\*, into the 1st metallic mold cavity, cyclic polyolefin resin was ejected, the metallic mold was moved, lamination ejection of the low density polyethylene was carried out into the 2nd metallic mold, and the injection molded container shown in drawing 4 was obtained. The obtained mold goods are 380 ml in capacity, and average wall thickness is a 1.4-mm injection-molding cup. From an outside surface layer to low density polyethylene / cyclic polyolefin resin layer = it was the meat thickness of 0.3 mm/1.1 mm.

The obtained containers were impact strength and a container excellent in dampproofing.

[0022]In the injection unit of No.1 with an injection molding machine with three <Example 6> injection units, Plasticization fusion of the cyclic polyolefin copolymer (cyclic olefin ingredient; 20-mol % and ethylene ingredient; 80-mol %) is carried out at the barrel temperature of 250 \*\*, In the injection unit of No.2, plasticization fusion of the maleic anhydride modified resin of polyethylene is carried out at 230 \*\*, Plasticization fusion of the low density polyethylene is carried out at 220 \*\* with the injection unit of No.3, Into the 1st metallic mold cavity, cyclic polyolefin resin was ejected, the metallic mold was moved, lamination ejection of the maleic anhydride modified resin of polyethylene was carried out into the 2nd metallic mold, lamination ejection of the low density polyethylene resin was carried out into the 3rd metallic mold, and the injection molded container shown in drawing 5 was obtained. The obtained mold goods are 380 ml in capacity, and average wall thickness is a 1.4-mm injection-molding cup.

an outside surface layer to low-density-polyethylene / adhesive resin layer / cyclic polyolefin resin layer = 0.3mm/0.2 mm/0.9 mm — \*\*\*\*\* — it met.

The obtained containers were transparency, impact strength, and a container excellent in

dampproofing.

[0023]The cup with a capacity of 380 ml was obtained from the pellet of the <comparative example 1> cyclic polyolefin copolymer (cyclic olefin ingredient; 60-mol % and ethylene ingredient; 40-mol %) with the injection molding machine. The average wall thickness of this cup was 1.4 mm.

[0024]The cup with a capacity of 380 ml was obtained from the pellet of the <comparative example 2> polypropylene (homopolymer) with the injection molding machine. The average wall thickness of this cup was 1.4 mm. The above result is shown in (Table 1).

[0025]

[Table 1]

	落下衝撃強度	透湿度	熱変形温度
実施例 1	0 / 1 0	4 6 (mg/pkg-30days)	9 0 °C
実施例 2	0 / 1 0	4 1 (mg/pkg-30days)	1 3 0 °C
実施例 3	0 / 1 0	3 4 (mg/pkg-30days)	1 3 5 °C
実施例 4	0 / 1 0	5 0 (mg/pkg-30days)	1 2 3 °C
実施例 5	0 / 1 0	3 5 (mg/pkg-30days)	9 0 °C
実施例 6	0 / 1 0	3 9 (mg/pkg-30days)	9 0 °C
比較例 1	1 0 / 1 0	2 4 (mg/pkg-30days)	1 3 5 °C
比較例 2	1 / 1 0	7 5 (mg/pkg-30days)	1 1 7 °C

[0026]In (Table 1), 20-g weight is put into the cup of which drop test:shaping was done, carry out predetermined capping, and let what was saved for room temperature-24 hours be a sample for an examination. The sample for an examination was drop-tested according to the following condition, and the crack number was checked. Front median values are the number of cracks / test number. Moisture-vapor-transmission measurement based on erection in the container to fall 1.2 m in height, and a concrete face fall, one number-of-times of fall, and n=10 moisture-vapor-transmission:JIS Z 0222.

Heat deflection temperature: It is based on JIS K 7207. Load 4.6 kg/cm<sup>2</sup>[0027]

[Effect of the Invention]According to this invention, in a moisture-proof container, in points, such as physical properties and a moldability, it is good, and excels in shock resistance and heat resistance, and it becomes more possible than the container which comprises further conventional polypropylene to obtain the container excellent in dampproofing.

[0028]

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is the section and expansion part section explanatory view showing one example of this invention.

[Drawing 2]It is the section and expansion part section explanatory view showing one example of this invention.

[Drawing 3]It is the section and expansion part section explanatory view showing one example of this invention.

[Drawing 4]It is the section and expansion part section explanatory view showing one example of this invention.

[Drawing 5]It is the section and expansion part section explanatory view showing one example of this invention.

[Description of Notations]

1 — Cyclic polyolefin resin layer 2 — Polyolefin layer (linear polyethylene layer) 3 — Adhesive resin layer 4, 5 — Polyolefin layer (random PP layer) 6 — Polyolefin layer (low density polyethylene layer)

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-171858

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 45/16		8823-4F		
B 3 2 B 1/02		7415-4F		
27/32	E	8115-4F		
C 0 8 F 210/02				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-321627

(22)出願日 平成5年(1993)12月21日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 加藤 俊一

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 寺内 裕介

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 関 武邦

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

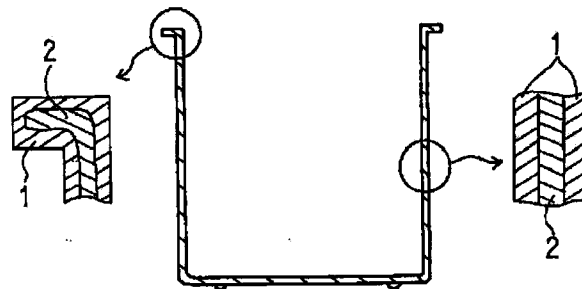
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 防湿性多層射出成形物

(57)【要約】

【目的】防湿容器において、物性、及び成形性などの点において良好で、耐衝撃性、及び耐熱性に優れ、さらに従来のポリプロピレンから成る容器よりも防湿性に優れた容器を提供するものである。

【構成】結晶化度が20%以下である様に環状オレフィン成分5～60モル%を含有させた環状ポリオレフィン樹脂層を多層構成の少なくとも1層として用いた防湿性多層成形物である。また、ポリオレフィン樹脂、接着性樹脂および環状ポリオレフィン樹脂の少なくとも3種の樹脂からなる多層射出成形物である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオレフィン樹脂と環状ポリオレフィン樹脂の少なくとも2種の樹脂からなる防湿性多層射出成形物。

【請求項2】請求項1に記載の多層構造物において、表面層としてポリオレフィン樹脂層を有し、中間層として環状ポリオレフィン樹脂層を有することを特徴とする防湿性多層射出成形物。

【請求項3】ポリオレフィン樹脂、接着性樹脂および環状ポリオレフィン樹脂の少なくとも3種の樹脂からなる防湿性多層射出成形物。

【請求項4】請求項3に記載の多層射出成形物において、表面層から順次ポリオレフィン樹脂、接着性樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、接着性樹脂、ポリオレフィン樹脂の3種5層構成を有することを特徴とする防湿性多層射出成形物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水蒸気バリア性および耐衝撃性に優れたプラスチック成形物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、防湿容器用の樹脂組成物としてはポリプロピレンが、価格、物性、及び成形性などの点において良好であり、多く用いられている。しかし、ポリプロピレンの水蒸気バリア性は透湿係数 $0.3 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  (ASTMF1249)であり、前記以上の水蒸気バリア性が求められる内容物の場合には、ポリプロピレンで成形した容器の他に内袋などを併用するなどしている。この形態においては過剰包装となり、使用時の簡便性が乏しい、廃棄物が多くでるなどの問題があった。また、ポリプロピレンより水蒸気バリア性の優れた樹脂として、結晶化度が20%以下である様に環状オレフィン成分5~60モル%を含有させたポリオレフィンがある。ただし、前記環状ポリオレフィンは耐衝撃性が乏しく、容器とした場合には使用に耐えないものにしかならなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の状況に鑑みてなされたものであり、防湿容器において、物性、及び成形性などの点において良好で、耐衝撃性、及び耐熱性に優れ、さらに従来のポリプロピレンから成る容器よりも防湿性に優れた容器を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、発明者らが開発した多層射出成形技術を基礎として、結晶化度が20%以下である様に環状オレフィン成分5~60モル%を含有させた環状ポリオレフィン樹脂層を多層構成の少なくとも1層として用い、種々の構成に付いてその加工性及び物性を鋭意研究した結果完成したものである。

【0005】本発明により提供できる多層射出成形物の一つは、ポリオレフィン樹脂と環状ポリオレフィン樹脂の少なくとも2種の樹脂からなる多層射出成形物であり、外表面層から順次ポリオレフィン層、環状ポリオレフィン層、ポリオレフィン層の2種3層構成を有する射出成形物、外表面層から順次、環状ポリオレフィン層、ポリオレフィン層、環状ポリオレフィン層の2種3層構成を有する射出成形物、および、外表面層から環状ポリオレフィン、ポリオレフィンの2種2層構成、あるいは、外表面層からポリオレフィン樹脂層、環状ポリオレフィン樹脂層の2種2層構成、等を有する多層射出成形物である。

【0006】また、他の構成としては、ポリオレフィン樹脂、接着性樹脂および環状ポリオレフィン樹脂の少なくとも3種の樹脂からなる多層射出成形物であり、表面層から順次ポリオレフィン樹脂、接着性樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、接着性樹脂、ポリオレフィン樹脂の3種5層構成を有するもの、外表面層からポリオレフィン樹脂層、接着性樹脂層、環状ポリオレフィン樹脂層を有するもの、外表面層から環状ポリオレフィン樹脂層、接着性樹脂層、ポリオレフィン樹脂層を有することを特徴とする多層射出成形物を挙げる事が出来、これらの多層射出成形物は、耐衝撃性、及び耐熱性に優れた防湿性容器である。

【0007】以下さらに詳細に説明する。本発明による耐衝撃性、及び耐熱性に優れた防湿性容器における重要な特徴の一つは、環状オレフィン成分5~60モル%を有するポリオレフィンを使用することにある。環状オレフィン成分が5モル%より低い場合には、水蒸気バリア性および耐熱性が乏しくなり、60モル%を越える場合には、耐衝撃強度が著しく低下する。

【0008】前記の環状オレフィンを有する環状ポリオレフィンとしては、水素と炭素からだけからなるポリオレフィン系の樹脂で、なおかつ、主鎖骨格或は側鎖に、結晶構造を阻害する環状構造、傘高い構造等の因子が存在すれば良いが、主鎖骨格に環状ポリオレフィン成分を有するポリオレフィン系の樹脂「環状ポリオレフィン共重合体」が好ましく用いられる。

【0009】環状オレフィン成分としては、例えばビシクロ(2.2.1)ヘプト-2-エンまたはその誘導体、テトラシクロ(4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>)-3-ードデセンまたはその誘導体、ヘキサシクロ(6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>)-4-ヘプタデセンまたはその誘導体、オクタシクロ(8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,10</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>)-5-ードコセンまたはその誘導体、ペンタシクロ(6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>)-4-ヘキサデセンまたはその誘導体、ペンタシクロ(6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>)-4-ペンタデセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ(8.7.0.1<sup>2,9</sup>.

1<sup>4,7</sup>、1<sup>11,17</sup>、0<sup>3,8</sup>、0<sup>12,15</sup>) - 5 - エイコセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ(8, 8, 0, 1<sup>2,9</sup>、1<sup>4,7</sup>、1<sup>11,15</sup>、0<sup>3,8</sup>、0<sup>12,17</sup>) - 5 - ヘンエイコセンまたはその誘導体、トリシクロ(4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>) - 3 - ウンデセンまたはその誘導体、トリシクロ(4, 3, 0, 1<sup>2,5</sup>) - 3 - デセンまたはその誘導体、ペンタシクロ(6, 5, 1, 1<sup>3,6</sup>、0<sup>2,7</sup>、0<sup>9,13</sup>) - 4, 10 - ペンタデカジエンまたはその誘導体、ペンタシクロ(4, 7, 0, 1<sup>2,5</sup>、0<sup>8,13</sup>、1<sup>9,12</sup>) - 3 - ペンタデセンまたはその誘導体ヘプタシクロ(7, 8, 0, 1<sup>3,6</sup>、0<sup>2,7</sup>、1<sup>10,17</sup>、0<sup>11,16</sup>、1<sup>12,15</sup>) - 4 - エイコセンまたはその誘導体、ノナシクロ(9, 10, 1, 1<sup>4,7</sup>、0<sup>3,8</sup>、0<sup>2,10</sup>、0<sup>12,21</sup>、1<sup>13,20</sup>、0<sup>14,19</sup>、1<sup>15,18</sup>) - 5 - ペンタセコンまたはその誘導体等をあげることができる。

【0010】環状オレフィン成分を含有させるポリオレフィンの成分としては、例えば、エチレン、及びプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン、3-メチル-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等をあげることができ、これら1成分からなるホモポリマーでも2成分以上からなる共重合ポリマーでも良い。

【0011】環状オレフィン成分を含有させた環状ポリオレフィン共重合体において、エチレン成分等オレフィン成分に由来する構造単位は40~95モル%、好ましくは50~80モル%の範囲、環状ポリオレフィン成分に由来する構造単位は1モル%添加から効果があるが耐熱性の点から、通常5~60モル%、好ましくは20~50モル%の範囲が適当であり、エチレン成分等のオレフィン成分に由来する構造単位及び環状オレフィン成分に由来する構造単位はランダムに配列し環状ポリオレフィン共重合体を形成している。

【0012】本発明による耐衝撃性、及び耐熱性に優れた防湿性容器における重要な特徴の二つめは、環状ポリオレフィンの耐衝撃性の弱さを補う目的で使用する多層構成の成分として用いるポリオレフィン樹脂層である。本発明で言うポリオレフィン樹脂層とは、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、リニアポリエチレン、等のポリエチレン樹脂、アイソタクチック、シンジオタクチックポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、スーパーオレフィンポリマー、エチレンやアルファオレフィンとの共重合ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリメチルペンテン、オレフィン系エラストマー等のポリオレフィン樹脂を用いることが出来る。

【0013】本発明による耐衝撃性、及び耐熱性に優れた防湿性容器における重要な特徴の三つめは、環状ポリオレフィン樹脂とポリオレフィン樹脂の接着力が十分でない場合は、接着性樹脂を両者の間に介在させることにある。該接着性樹脂としては、ポリオレフィン類の酸変

性樹脂を用いることができ、たとえば、ポリエチレンの酸変性樹脂、ポリプロピレンの酸変性樹脂、エチレン-アルファオレフィン共重合体の酸変性樹脂等の接着性樹脂を用いることができる。酸変性としては例えば無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、無水イタコン酸等のエチレン系不飽和カルボン酸またはその無水物でグラフト変性することができる。

【0014】本発明品の成形方法としては、成形物の表裏が概略対称性の層構成、例えば、ポリオレフィン樹脂層/環状オレフィン樹脂層/ポリオレフィン樹脂層の3層構成、および環状オレフィン樹脂層/ポリオレフィン樹脂層/環状オレフィン樹脂層あるいは、ポリオレフィン樹脂層/接着性樹脂層/環状オレフィン樹脂層/接着性樹脂層/ポリオレフィン樹脂層および環状オレフィン樹脂層/接着性樹脂層/ポリオレフィン樹脂層/接着性樹脂層/環状オレフィン樹脂層の様な3種5層構成の多層射出成形品である場合は、例えば特開平03-239518号、特開平03-133612号、等に開示された多層射出成形品の成形方法により成形することが出来る。

【0015】また、層構成が外表面層から環状オレフィン層/ポリオレフィン樹脂層、あるいは外表面層からポリオレフィン樹脂層/環状オレフィン樹脂層、のような2種2層構成、または、外表面層からポリオレフィン樹脂層/接着性樹脂層/環状オレフィン樹脂層、あるいは外表面層から環状オレフィン樹脂層/接着性樹脂層/ポリオレフィン樹脂層のような3種3層構成の場合には順次積層式の多色成形法により成形することができる。

【0016】

【作用】本発明によれば、環状オレフィン成分5~60モル%を有する環状ポリオレフィン層を少なくとも1層設けた多層射出成形品を容器とすることによって耐衝撃性、及び耐熱性に優れた防湿性容器を得られる。

【0017】

【実施例】

<実施例1>射出ユニットを2本有する多層射出成形機を用い、片側の射出ユニットにおいてリニアポリエチレン(PE)をバレル温度250℃にて可塑化溶解し、別の射出ユニットにて環状ポリオレフィン共重合体(環状オレフィン成分;60モル%,エチレン成分;40モル%)をバレル温度270℃にて可塑化溶解し、逐次射出成形により同一金型中に樹脂を順次射出した。得られた成形品は図1に示す容量380ml、平均肉厚は1.4mmの射出成形カップで有り、平均肉厚は外表面層から、PE樹脂層/環状ポリオレフィン樹脂層/PE樹脂層=0.3mm/0.8mm/0.3mmであった。得られた成形品は、透明性(ヘーズ値28)、衝撃強度、防湿性にすぐれた容器であった。

【0018】<実施例2>射出ユニットを3本有する多層射出成形機を用い、No.1の射出ユニットにおいて

ランダムポリプロピレン樹脂 (PP) をバレル温度250℃にて可塑化溶解し、No. 2の射出ユニットにてエチレン-プロピレン共重合体の無水マレイン酸変性樹脂を240℃にて可塑化溶解し、No. 3の射出ユニットにて環状ポリオレフィン共重合体(環状オレフィン成分; 45モル%, エチレン成分; 55モル%) をバレル温度250℃にて可塑化溶解し、同一金型内にNo.

1、No. 2、No. 3の射出ユニットより若干の時間差をもたせて順次射出し、No. 3、No. 2、No. 1の射出ユニットの順に射出を停止することにより、図2に示した射出成形品を得た。得られた成形品は、容量380ml、平均肉厚は1.4mmの射出成形カップであり、平均肉厚は、外表面層からPP樹脂層/接着性樹脂層/環状ポリオレフィン樹脂層/接着性樹脂層/PP樹脂層=0.3mm/0.1mm/0.6mm/0.1mm/0.3mmであった。得られた成形品は、透明性(ヘーズ値16)、衝撃強度、防湿性、耐熱性にすぐれた容器であった。

【0019】<実施例3>射出ユニットを3本有する多層射出成形機を用い、No. 1の射出ユニットにて環状ポリオレフィン共重合体(環状オレフィン成分; 45モル%, エチレン成分; 55モル%) をバレル温度250℃にて可塑化溶解し、No. 2の射出ユニットにてエチレン-プロピレン共重合体の無水マレイン酸変性樹脂を240℃にて可塑化溶解し、No. 3の射出ユニットにおいてランダムポリプロピレン樹脂をバレル温度250℃にて可塑化溶解し、同一金型内にNo. 1、No. 2、No. 3の射出ユニットより若干の時間差をもたせて順次射出し、No. 3、No. 2、No. 1の射出ユニットの順に射出を停止することにより、図3に示した射出成形品を得た。得られた成形品は、容量380ml、平均肉厚は1.4mmの射出成形カップであり、平均肉厚は、外表面層から環状ポリオレフィン樹脂層/接着性樹脂層/PP樹脂層/接着性樹脂層/環状ポリオレフィン樹脂層=0.4mm/0.1mm/0.4mm/0.1mm/0.4mmであった。得られた容器は透明性(ヘーズ値13)、衝撃強度、防湿性にすぐれた容器であった。

【0020】<実施例4>実施例2に記述した多層射出成形機を用い、No. 1の射出ユニットにおいてエチレン-プロピレン共重合体をバレル温度240℃にて可塑化溶解し、No. 2の射出ユニットにてエチレン-プロピレン共重合体の無水マレイン酸変性樹脂を240℃にて可塑化溶解し、No. 3の射出ユニットにて環状ポリオレフィン共重合体(環状オレフィン成分; 45モル%, エチレン成分; 55モル%) をバレル温度250℃にて可塑化溶解し、同一金型内にNo. 1、No. 2、No. 3の射出ユニットより若干の時間差をもたせて順次射出し、No. 3、No. 2、No. 1の射出ユニットの順に射出を停止することにより、射出成形品を得た。得ら

れた成形品は、容量380ml、平均肉厚は1.4mmの射出成形カップであり、平均肉厚は、外表面層からエチレン-プロピレン共重合体層/接着性樹脂層/環状ポリオレフィン樹脂層/接着性樹脂層/エチレン-プロピレン共重合体層=0.3mm/0.1mm/0.6mm/0.1mm/0.3mmであった。得られた容器は、衝撃強度、防湿性にすぐれた容器であった。

【0021】<実施例5>射出ユニットを2本もつ射出成形機により、片側の射出ユニットにおいて、環状ポリオレフィン共重合体(環状オレフィン成分; 20モル%, エチレン成分; 80モル%) をバレル温度250℃にて可塑化溶解し、2つめの射出ユニットにおいて低密度ポリエチレンを220℃にて可塑化溶解し、第1番目の金型キャビティ中に環状ポリオレフィン樹脂を射出し、金型を移動して第2番目の金型中に低密度ポリエチレンを積層射出し、図4に示した射出成形容器を得た。得られた成形品は、容量380ml、平均肉厚は1.4mmの射出成形カップであり、外表面層から低密度ポリエチレン/環状ポリオレフィン樹脂層=0.3mm/1.1mmの肉厚みであった。得られた容器は、衝撃強度、防湿性にすぐれた容器であった。

【0022】<実施例6>射出ユニットを3本もつ射出成形機により、No. 1の射出ユニットにおいて、環状ポリオレフィン共重合体(環状オレフィン成分; 20モル%, エチレン成分; 80モル%) をバレル温度250℃にて可塑化溶解し、No. 2の射出ユニットにおいてポリエチレンの無水マレイン酸変性樹脂を230℃にて可塑化溶解し、No. 3の射出ユニットにて低密度ポリエチレンを220℃にて可塑化溶解し、第1番目の金型キャビティ中に環状ポリオレフィン樹脂を射出し、金型を移動して第2番目の金型中にポリエチレンの無水マレイン酸変性樹脂を積層射出し、第3番目の金型中に低密度ポリエチレン樹脂を積層射出し、図5に示した射出成形容器を得た。得られた成形品は、容量380ml、平均肉厚は1.4mmの射出成形カップであり、外表面層から低密度ポリエチレン/接着性樹脂層/環状ポリオレフィン樹脂層=0.3mm/0.2mm/0.9mmの肉厚みであった。得られた容器は、透明性、衝撃強度、防湿性にすぐれた容器であった。

【0023】<比較例1>環状ポリオレフィン共重合体(環状オレフィン成分; 60モル%, エチレン成分; 40モル%) のペレットから射出成形機により容量380mlのカップを得た。このカップの平均肉厚は1.4mmだった。

【0024】<比較例2>ポリプロピレン(ホモポリマー)のペレットから射出成形機により容量380mlのカップを得た。このカップの平均肉厚は1.4mmだった。以上の結果を(表1)に示す。

【0025】

【表1】

	落下衝撃強度	透湿度	熱変形温度
実施例1	0/10	4.6 (mg/pkg-30days)	90℃
実施例2	0/10	4.1 (mg/pkg-30days)	130℃
実施例3	0/10	3.4 (mg/pkg-30days)	135℃
実施例4	0/10	5.0 (mg/pkg-30days)	123℃
実施例5	0/10	3.5 (mg/pkg-30days)	90℃
実施例6	0/10	3.9 (mg/pkg-30days)	90℃
比較例1	10/10	2.4 (mg/pkg-30days)	135℃
比較例2	1/10	7.5 (mg/pkg-30days)	117℃

【0026】(表1)において、

落下試験：成形したカップに20gの重りを入れ、所定のキャッピングをし、室温-24時間保存したものを試験用サンプルとする。試験用サンプルを下記条件により落下試験し、割れ本数をチェックした。表中数値は、割れ数/試験数。落下高さ1.2m、コンクリート面へ容器を正立に落下、落下回数1回、n=10

透湿度：JIS Z 0222に準拠した透湿度測定。  
熱変形温度：JIS K 7207に準拠。荷重4.6 kg/cm<sup>2</sup>

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、防湿容器において、物性、及び成形性などの点において良好で、耐衝撃性、及び耐熱性に優れ、さらに従来のポリプロピレンから成る容器よりも防湿性に優れた容器を得ることが可能となる。

【0028】

\*

\*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す断面及び拡大部分断面説明図である。

【図2】本発明の一実施例を示す断面及び拡大部分断面説明図である。

【図3】本発明の一実施例を示す断面及び拡大部分断面説明図である。

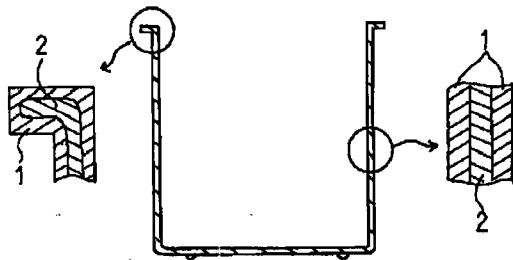
【図4】本発明の一実施例を示す断面及び拡大部分断面説明図である。

【図5】本発明の一実施例を示す断面及び拡大部分断面説明図である。

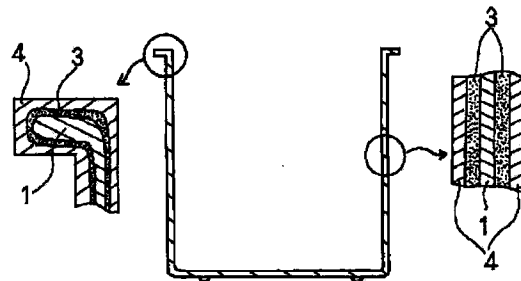
【符号の説明】

1…環状ポリオレフィン樹脂層 2…ポリオレフィン層（リニアポリエチレン層） 3…接着性樹脂層 4、5…ポリオレフィン層（ランダムPP層） 6…ポリオレフィン層（低密度ポリエチレン層）

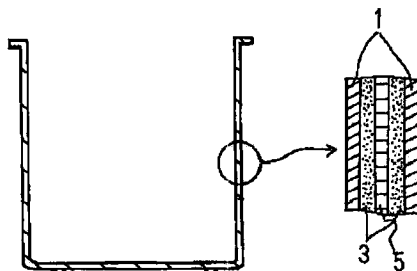
【図1】



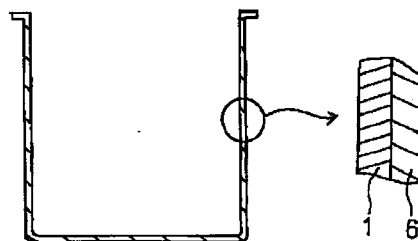
【図2】



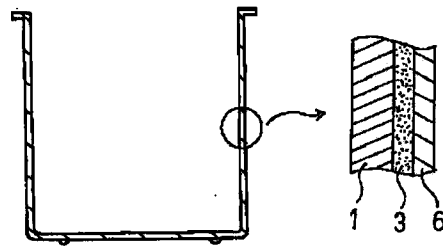
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 内藤 貴弘  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内